

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294504

(P2000-294504A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3
// C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	
5/3445		5/3445	
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-63610 (P2000-63610)

(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000. 3. 8)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 6 4 0 6 1

(32) 優先日 平成11年3月8日 (1999. 3. 8)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L.
L. C.

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455

(72) 発明者 エドワード・ケイ・バベルチェック
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775,
ストー, オールド・ボルトン・ロード・
102

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジストレリーフイメージの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ディープUV用途を含む、特に、平坦化被覆層が要求される場合に有用である反射防止被覆組成物として使用することができる新規な光吸収組成物を提供する。

【解決手段】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 約8,000以下の分子量を有するポリマーを含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および(c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光したフォトレジスト層を現像する、ことを含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 約8,000以下の分子量を有するポリマーを含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および(c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光したフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項2】 反射防止層がフォトレジスト組成物層を適用する前に熱硬化されている請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ポリマーが、約6,000以下の分子量である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 ポリマーが、約5,000以下の分子量である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 ポリマーが、約3,000以下の分子量である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 ポリマーが、アントラセニル単位または、フェニル単位を含む請求項1に記載の方法。

【請求項7】 反射防止組成物が、シリコンの局部酸化により形成され、0.8ミクロンの幅および2ミクロンの中間点深さであるスローブ形状を有するステップに対して約0.50以上の平坦度を示す請求項1に記載の方法。

【請求項8】 反射防止組成物が架橋剤化合物をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項9】 反射防止組成物が可塑剤化合物をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項10】 可塑剤化合物が、非ポリマー状化合物である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 可塑剤化合物が、フェニルまたはベンジル置換のアントラセン化合物；多数のアリール置換基を有する化合物；またはフェノール系化合物である請求項9に記載の方法。

【請求項12】 可塑剤化合物が、約2,000以下の分子量を有するオリゴマーである請求項9に記載の方法。

【請求項13】 反射防止組成物が、反射防止組成物の実質的な架橋が生じる温度よりも低いT_gを有する樹脂を含んでいる請求項8に記載の方法。

【請求項14】 反射防止組成物を適用した後、反射防止組成物を反射防止組成物の実質的な架橋が起こらないがおおむね樹脂のT_gに加熱する請求項13に記載の方法。

【請求項15】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 可塑剤化合物を含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および(c) 活性化放射線に

よりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項16】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 可塑剤化合物を含む反射防止組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低いT_gを有する樹脂を含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、および(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、(c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項17】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 反射防止組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低いT_gを有する樹脂を含む架橋性反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層を、反射防止組成物の実質的な架橋を生じないが、少なくともおおむね該樹脂のT_gに加熱し、(c) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および(d) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項18】 上塗りされるフォトレジストと共に用いられる反射防止被覆組成物であって、1またはそれ以上の(1) 約8,000以下の分子量を有するポリマー、(2) 可塑剤、(3) 組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低いT_gを有する樹脂、を含む組成物。

【請求項19】 ポリマーまたは樹脂が、アクリレート単位を含む請求項18に記載の反射防止被覆組成物。

【請求項20】 被覆された基体であって、(1) 請求項17に記載の反射防止組成物の被覆層；および(2) フォトレジストの被覆層をその上に有する基体。

【請求項21】 基体が、マイクロエレクトロニクスウェアハ基体である請求項20の被覆された基体。

【請求項22】 基体が、フラットパネルディスプレイ基体である請求項20に記載の被覆された基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、露光している放射線の、基盤から上塗りされたフォトレジスト層への反射を減少させる組成物に関する。より詳細には、本発明は、基礎をなす基体に関して平坦化をする被覆層として適用されることが出来る反射防止被覆組成物(antireflective coating compositions)に関する。

【0002】フォトレジストは、基体に対しイメージを転写するために用いられる感光性フィルムである。フォトレジストの被覆層は、基体の上に形成される。その後、フォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化放射線源(activating radiation)に

よって露光される。フォトマスクは、活性化放射線に対して不透明な部分と、活性化放射線に対して透明な他の部分を持つ。活性化放射線による露光は、フォトレジストコーティングの光誘起による化学的変換を招き、それによって、フォトレジストで被覆された基体に対してフォトマスクのパターンを転写する。露光に続いて、フォトレジストは現像され、基体の選択的処理が可能なレリーフイメージ (relief image) を提供する。一般的なフォトレジスト組成物は、業界内で知られており、例えば、McGraw Hill Book Company (New York) の Deforest 著、Photoresist Materials and Processes, 1975、第2章に、及び、Plenum Press (New York) の Moreau 著、Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, 第2及び4章に記載されている。

【0003】フォトレジストの主要な用途は、半導体製造にある。ここでは、目的は、高度にポリッシュされた半導体スライス、シリコンまたはガリウム砒素のようなもの、を回路機能を果たす、好ましくは1ミクロンまたは1ミクロン以下のジオメトリーである電子導通パス (electron conducting paths) の複雑なマトリックスに転換することである。適切なフォトレジスト処理は、この目的を成し遂げるための鍵である。さまざまなフォトレジスト処理工程間の強力な相互依存があるとは言え、露光は、高い分解能を持ったフォトレジストイメージを達成するためにより重要な工程の一つである。

【0004】フォトレジストの露光に用いられる活性化放射線の反射は、しばしばフォトレジスト層にパターンされるイメージの分解能を制限する。基体とフォトレジストとの境界面からの放射線の反射は、フォトレジスト内における放射線の強さの空間的な変動を起こさせる。これによって、現像後のフォトレジストの線幅は不均一なものとなる。また放射線は、基体とフォトレジストとの境界面から露光を所望しない範囲のフォトレジストの部分に散乱する。これによっても、線幅の変動を招く。散乱と反射の量は、一般に場所によって変わる。これによってさらに線幅の不均一性が起こる。基体のトポグラフィー (topography) の変動もまた、分解能を制限する反射の問題を引き起こす。

【0005】このように、新しい反射防止被覆組成物が望まれている。

【0006】発明者は、反射防止被覆が一般的に反射表面上に四分の一波長の厚さである時に最適の作用をすることを発見した。したがって、多くの場合、コンフォマル (conformal) 反射防止被覆が好まれることになる。

【0007】しかしながら、ある種の用途においては、コンフォマル被覆は好ましくない。例えば、ウェハーまたは他の基体のトポグラフィーは垂直のステップを有し、所望の四分の一波長の被覆層厚さを維持することができない。このような場合、平坦化反射防止被覆組成物 (planarizing antireflective coating composition) が垂直なステップの上でのレジスト厚さの変動をなくすることができるとして好まれる。そのような均一のレジスト厚さは、CD変動を最小にでき、かつ、同じ高さにすべてのレジストを配置することができるため、利用できる焦点深度を潜在的に大きくする。さらに、そのようなトポグラフィー上への平坦化反射防止被覆組成物の使用は、側壁のクリアリング (clearing) の際に反射防止エッチへ曝露されるトレンチセンター (trench center) を有するものよりも、エッチ処理に比較的均一に曝露されることができる。

【0008】本発明は、フォトレジスト組成物と共に反射防止被覆組成物 (ARCs) として使用することができる新規な放射線吸収組成物を提供する。本発明のARCsは、高い平坦化を実現できるので、上述のような用途に使用することができる。

【0009】本発明の第一の態様では、反射防止組成物は、比較的低い分子量ポリマー、例えば約8,000ダルトン以下の分子量 (Mw)、さらに好ましくは約7,000、6,000または5,000ダルトン以下の分子量 (Mw) を有するポリマー、を含む樹脂バインダー成分を含むものである。約4,000、3,000または2,000ダルトン以下の分子量 (Mw) を有するポリマー又はオリゴマーもまた本発明の平坦化ARCsに有用である。一般的に、本発明のこの態様においては、低分子量樹脂は少なくとも約1,000又は1,500ダルトンの分子量 (Mw) を有する。しばしばアクリレート単位を有する樹脂が好ましい。

【0010】そのような低分子量樹脂を有する本発明のARCsは、基体表面への適用に関して良い平坦化特性を示すことがわかった。例えば、本発明のARCsは垂直なかつスロープ形状のステップのようなたくさんのトポグラフィーを被覆することができ、これらの上に均一で平坦の表面を提供する。

【0011】本発明の更なる態様としては、平坦化ARCsは比較的に低分子量の可塑剤化合物を含んでいる。本発明のARC組成物の可塑剤化合物としては、さまざまなオリゴマーを使用できるが、非ポリマー状化合物が好ましい。本発明のARCsに使用される可塑剤は、典型的には、約2,000又は1,500ダルトン以下の分子量を有する。より好ましくは、約1,000、800又は500ダルトン以下の分子量を有する。好ましい可塑剤はまた、リソグラフィ処理の間に比較的非揮発性であるのに十分な分子量を有する。例えば、少なくとも

約150又は200ダルトン、及び/また 約160℃、より好ましくは約180℃又は約200℃より高い沸点を有する。

【0012】例えば、適当な可塑剤には、アントラセン化合物、特にフェニル又はベンジル置換化合物、例えば、9-(2', 4'-ジヒドロキシ-3-メチルベンジル)アントラセン； (3-ヒドロキシフェニル)；

【ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)；】メタンのような多数のアリール置換基、特に多フェニル又は他のカルボシクリックアリール置換基を有する化合物；2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノールのような付加カルボシクリックアリール置換基を有することができるフェノリック化合物；ジ(C₂-C₁₀アルキル)フタレート化合物、例えばジオクチルフタレート、のようなアルキルフタレート化合物等が含まれる。オリゴマーの例としては、エチルアクリレート/グリシジルアクリレートのオリゴマー等のアクリレートオリゴマーが挙げられる。

【0013】このような可塑剤化合物を有する本発明のARC sは、垂直及びスロープ形状のステップのような有意のトポグラフィーを有する基体表面をはじめとする基体表面に適用する際に良い平坦化特性を示す。

【0014】平坦化ARC sはまた、本発明のこのような二つの態様を兼ね備えることができる。すなわち、可塑剤化合物と同時に低分子量樹脂を含ませることができる。

【0015】本発明の架橋性ARC sはしばしば好ましい。架橋システムにおいては、一以上の成分が、架橋またはその他の方法により適用されるARC被覆層を硬化する反応を可能にする。このような架橋型組成物は、好ましくは、ARCの一以上の成分の架橋を誘起又は促進する酸または酸発生化合物、例えば熱酸発生剤を含む。一般的に好ましい架橋性反射防止組成物は、アミンベース物質のような別個の架橋剤成分を含む。本発明はまた、フォトレジスト組成物と共に使用される間には有意の架橋が起こらない反射防止組成物を包含する。

【0016】本発明の更なる態様は、平坦化ARC組成物の適用方法に関する。この方法には、一般的に、ARC組成物を基体上に適用すること、組成物の流動性を提供するために適用されたARC被覆層を加熱することを含む。これらにより、平坦性は高められる。フォトレジストがその後ARC層の上に適用される。

【0017】この方法において、ARC組成物が架橋性組成物である場合、流動温度(flow temperature)は、ARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より低くしなければならない。例えば、このような平坦化架橋性ARCは、実質的なARC組成物の架橋を生ずる温度よりも低いガラス転移温度(T_g)を有する樹脂を含むことができる。このようなARC sの場合、適

用されたARCは、組成物の有意の架橋は起こさないが、ARC組成物の流動が起き、そして高いレベルの平坦性を達成できる該樹脂のT_gに近い温度に加熱される。その後、ARC組成物は、有意の架橋を生ずるために該樹脂のT_gより高い温度にさらに加熱される。好ましくは、ARC樹脂のT_gはARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より、少なくとも約10℃、15℃または20℃低い。さらに好ましくは、ARC樹脂のT_gは、ARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より少なくとも約25℃、30℃、35℃または40℃低い。アクリレート単位を含む低T_g樹脂が、しばしば好まれる。ここで、「ARC組成物の有意の架橋を生じる温度」またはこれに類似した用語の言及は、当該温度に60秒曝露された場合にARC組成物の架橋剤成分の少なくとも約20モルパーセントが反応する温度を意味すると定義される。

【0018】このような低T_g樹脂を有するARC sは、多くの手段により提供される。例えば、樹脂のT_gを低くすることができる比較的「軟質」のモノマーを重合単位に含むARC樹脂を使用することができる。軟質モノマーの例としては、ジエチレングリコールメタクリレートおよびジエチレングリコールアクリレートおよびこれらに対応する低級アルキル(例えばC₁-C₄)エステル、とくにCH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=CHC(O)OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=CHC(O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃等のようなメチルエステル；エチレングリコールメタクリレートおよびエチレングリコールアクリレート；4以上の炭素原子を有するアルキルアクリレート、典型的には、4から約16炭素原子を有するもの、n-ブチルアクリレート；および、4から約16の炭素原子を有するヒドロキシアルキル置換基を持つヒドロキシアルキルメタクリレートまたはアクリレート；およびこれらのようなものを含む。

【0019】ARC組成物の流動と架橋とのこのような温度の相違は、さまざまな異なった手段により提供される。好ましい手段としては、ARC組成物が酸の存在下において架橋するものであり、該組成物が、ARC樹脂のT_gよりも高い、比較的高い温度に曝露された場合にのみ酸を発生する熱酸発生剤を含んでいることである。例えば、本発明のこの態様において使用される好ましい熱酸発生剤は、少なくとも約70℃または80℃、さらに好ましくは少なくとも約90℃または100℃、さらに好ましくは少なくとも約110℃または120℃における長い曝露(例えば少なくとも30秒)によって活性化(酸を発生する)ものである。

【0020】本発明は、上述した本発明の他の態様のもの、すなわち低分子量樹脂および/または可塑剤化合物、の一つまたは二つを含む物においてさらにこのよう

な低Tg樹脂を含むARC組成物も包含している。

【0021】本発明の反射防止組成物はポジ型およびネガ型フォトレジスト組成物のどちらと共にも好適に使用することができる。

【0022】本発明は、さらにフォトレジストレリーフイメージを形成する方法、および本発明の反射防止組成物を単独でまたはフォトレジスト組成物とともに被覆した基体からなる新規な製造物品を提供する。本発明の反射防止組成物で被覆された典型的な基体には、例えば、マイクロエレクトロニクスウェーハおよび液晶画面基体のようなフラットパネルディスプレイ基体を含む。本発明の他の態様については、後に述べられる。

【0023】上述したように、第一の態様では、本発明の反射防止組成物は、低分子量ポリマーを含む。低分子量ポリマー組成物は高度に平坦化されている被覆を提供することができる。

【0024】被覆層の平坦性の程度は、「平坦度 (degree of planarity)」または「DOP」として示される。ここで、「DOP」は、ステップのあるトポグラフィーについて次式のように定義される。

$$DOP = 1 - R1/R2$$

ここで、R1は、ステップの上にあるARC組成物の「くぼみ深さ」の最大値である。R2は、ステップの深さである。DOPを計算する上でこの関係は、図1に更に示されている。図1には、スロープ形状のステップ（シリコンの局部酸化によって形成されるようなもの）を有する基体10およびARC層12が描写されている。この図において、1引く、図1に示されたR1およびR2の値の商は、該被覆のためのDOPと等しい。ここで使用されている「平坦度」または「DOP」の用語は、上述した、および図1に例示したように、1引く（R1割るR2）の値をいう。

【0025】本発明の好ましいARCsは、シリコンの局部酸化 (local oxidation of silicon, LOCOS) 手順により形成され、0.8ミクロンの幅および2ミクロンの中間点深さ (mid-point depth) であるスロープ形状を有するステップに対して、少なくとも約0.5のDOPを示す。より好ましくは、そのような形状に対して約0.55または0.60のDOPを示す。さらに好ましくは、そのような形状に対して約0.65のDOPを示す。

【0026】上述のように、本発明の第一の態様においては、平坦化ARCsは低分子量樹脂を含むものとして提供される。さまざまな物質がARCsの低分子量ポリマーとして用いられることができる。低分子量ポリマーは、所望の用途に使用するための適当な特性を示す。特に、かかるポリマーは、選択された溶剤に対し溶解されることができる。

【0027】本発明の架橋性ARCsにおいては、ポリマーは架橋をするための他の組成物成分と反応をする部位を含むことが好適である。他のARC成分は他のポリマーのような架橋性の種として作用することができる。

【0028】ディープUV用としては、反射防止組成物のポリマーは、ディープUV範囲（典型的には約100から300nm）において反射を効果的に吸収することが好ましい。従って、ポリマーは、ディープUV用発色団 (deep UV chromophores) 単位、すなわちディープUV放射線を吸収する単位を含むことが好ましい。強い共役成分は一般的に適当な発色団である。芳香族、特に多環式炭化水素または複素環式ユニット、はディープUV発色団として典型的に好ましい。例えば、それぞれの環が3員環から8員環であり、および窒素、酸素または硫黄元素が各環に0から3つある、2から3または4つの縮合環または別個の環を有する基があげられる。そのような発色団には、置換および非置換のフェナントリル、置換および非置換のアントラシル (anthracyl)、置換および非置換のアクリジン (acridine)、置換および非置換のナフチル (naphthyl)、置換および非置換のキノリニル (quinolinylyl)、およびヒドロキシキノリニル基のような環置換キノリニルが含まれる。置換または非置換アントラシル基が特に好ましい。好ましい樹脂バインダーはペンダントアントラセン基を持つ。好ましい樹脂には、Shipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の第4ページに開示されている式1のようなものが含まれる。

【0029】他の好ましい樹脂バインダーは、置換または非置換のキノリニル、またはヒドロキシキノリニルのような1以上の窒素、酸素または硫黄元素を有するキノリニル誘導体を含む。ポリマーは、カルボキシのような単位および/またはポリマーの主鎖にペンダントしているアルキルエステル単位を含むことができる。特に好ましい反射防止組成物樹脂は、このような単位を含むアクリルポリマーであり、たとえばShipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の4から5ページに開示されている式2の樹脂のようなものである。

【0030】193nmにおいて画像形成するために、ARC組成物は、好ましくは、フェニル発色団単位を有する樹脂を含む。例えば、193nmで画像形成するフォトレジストと共に使用するために好ましいARC樹脂の一つは、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートの重合単位から成るターポリマー (30:38:32モル比) である。このようなフェニル樹脂及びARC組成物における使用は、Shipley Companyに譲渡されたアメリカ特許出願 (出願番号09/153,575、出願日1998年9月15日) に開示されている。

【0031】本発明の反射防止組成物の低分子置樹脂は、二以上の異なったモノマーを重合することにより合成されるのが好ましい。該モノマーの少なくとも一つには、アントラセニル、キノリニルまたはヒドロキシキノリニル基のような発色団を含んでいる。フリーラジカル重合が好適である。例えば、好ましくは不活性雰囲気（例えば窒素またはアルゴン）の下、約50℃以上のような昇温下、ラジカル開始剤の存在下で、さまざまな単位を提供するために複数のモノマーを反応させる。反応温度は、反応溶剤（もし溶媒を使用したのなら）の沸点および使用した具体的な試薬の反応性によってさまざまである。プロパノール、ブタノール、およびベンゼン、クロロベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族溶媒など、さまざまな反応溶媒が使用できる。ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、プロピレン グリコール モノメチルエーテル、エチルラクテートおよびTHFもまた適当である。溶媒は、試薬の添加の前に脱気されていることが好ましい。トードデシルチオールのような連鎖移動剤もまた使用することができる。個々のシステムに対する適当な反応温度は、ここに開示されている事項により当業者であれば経験的に容易に決定することができる。様々なラジカル開始剤が本発明のコポリマーを調製するために用いられることができる。例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、アゾビス-2, 2'-イソブチロニトリル(AIBN)および1, 1'-アゾビス(シクロヘキサニルカルボニトリル)のようなアゾ化合物を使用することができる。パーオキシド、パーエステル、パーアシッドおよびパースルフェートもまた使用することができる。反応条件の例示として後述の実施例1から4を参照できる。

【0032】あまり好ましいとは言えないが、予備成形された樹脂が、発色団単位で官能化されることができる。例えば、グリシジルノボラックのようなグリシジルフェノリック樹脂を、アントラニルカルボン酸と反応させることができる。

【0033】本発明の反射防止組成物の樹脂は、100から約300nmの範囲のようなディープUV波長でよい吸光度を示す。さらに詳しくは、本発明の好ましい樹脂バインダーは、利用される露光波長（例えば、約248nmまたは約193nm）において、1ミクロンあたり少なくとも3吸光度単位(Absorb. units/ μ)の光学濃度を持つ。露光波長において1ミクロンあたり約5から20以上の吸光度単位が好ましい。さらに好ましくは、利用される露光波長において1ミクロンあたり約4から16以上の吸光度を有する。個々の樹脂に対する高い吸光度の値は、樹脂における発色団単位のパーセンテージを上げることにより得ることができる。

【0034】そのような吸収性発色団を有する反射防止組成物樹脂は一般的に好適であるが、本発明の反射防止組成物は、コレジン(coringin)または単独の樹脂バインダー成分として他の樹脂を含むことができる。例えば、ポリ(ビニルフェノール)およびノボラックのような、フェノール類が使用できる。そのような樹脂は、Shipley Companyのヨーロッパ特許出願EP542008およびThacheray et alの米国特許第5, 851, 738に開示されている。フォトレジスト樹脂バインダーとして以下に述べる他の樹脂も本発明の反射防止組成物の樹脂バインダー成分として使用することができる。

【0035】本発明の反射防止組成物の樹脂成分の濃度は比較的広い範囲において変化することができる。一般的に樹脂バインダーは、反射防止組成物の乾燥成分全体の約50から95重量パーセントの濃度において使用される。より典型的には、全乾燥成分(溶媒キャリアを除いた全ての成分)の約60から90重量パーセントである。

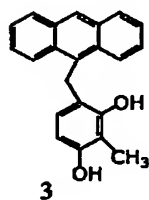
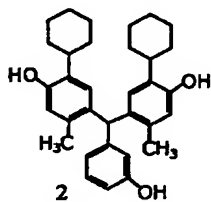
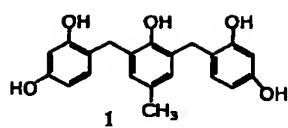
【0036】様々な化合物が、本発明の反射防止組成物の可塑剤として使用できる。可塑剤原料は、もし所望するなら露光放射線吸収発色団を含むこともできる。例えば、好適な可塑剤としては、アントラセン化合物、特にフェニルまたはベンジル置換化合物、例えば、9-(2', 4'-ジヒドロキシ-3-メチルベンジル)アントラセン; 多数のアリール置換基、特に(3-ヒドロキシフェニル;) [ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル;)] メタンのような多数のフェニルまたは他のカルボシクリックアリール置換基、を有する化合物; 付加的なカルボシクリックアリール置換基を有することができるフェノリック化合物、例えば、2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノール; 及びこれらのようなものが挙げられる。非ポリマー状可塑剤は多くの用途に好ましい。しかしながら、上述のようにオリゴマー可塑剤も使用することができる。好ましいオリゴマーとしては、エチルアクリレート/グリシジルアクリレートのオリゴマーのようなアクリレートオリゴマー等が挙げられる。一般的に、本発明のARC組成物で使用されるオリゴマー可塑剤は、約2, 3, 4, 5, 6または7の結合単位、より典型的には約2, 3, 4または5の結合単位を有する。本発明のARCsのオリゴマー可塑剤は、好ましくは約3000以下、より好ましくは約2, 000または1, 500以下の分子量を有する。

【0037】本発明のARCsに使用する好ましい具体的な可塑剤は以下の化合物1から6が挙げられる。4から6はオリゴマーである。

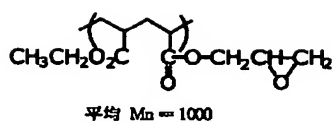
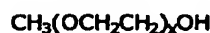
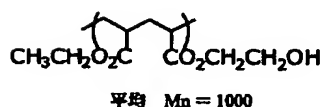
【0038】

【化1】

11



12

4平均 $M_w = 2000$ 56

【0039】可塑剤化合物は、ARC組成物の全固形分（溶媒キャリアを除くすべての成分）を基準として、約5重量パーセントから約50重量パーセントの量で存在することが好ましい。より好ましくは、ARC組成物の全固形分の約10から30または40重量パーセントである。特に好ましくは、ARC組成物の全固形分を基準として、可塑剤が20重量パーセント添加されていることである。

【0040】低T_g樹脂を含む本発明のARCは、低分子量樹脂について上述したように、樹脂合成において軟質モノマーを使用することにより一般的に調製されることができる。反応条件の例は以下の実施例3および4を参照することができる。低T_g樹脂はここで述べられるように低分子量を有することもできる。上述したように、適当な「軟質」モノマーは、例えば、ジエチレングリコールメタクリレート及びジエチレングリコールアクリレート；エチレングリコールメタクリレート及びエチレングリコールアクリレート；4以上の炭素、典型的には、4から約16の炭素を有するアルキルアクリレート、n-ブチルアクリレート；およびヒドロキシアルキル置換基が4から約16の炭素を有するヒドロキシアルキルメタクリレートまたはアクリレート、例えば、CH₂=C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)CH₂CH₂OH（「HEMA-5」として知られているモノマー）；等を含む。

【0041】本発明の架橋型反射防止組成物は、一般的に更なる架橋剤成分を含んでいる。参考としてここに組み込まれるShipleyのヨーロッパ特許出願第54

30

40

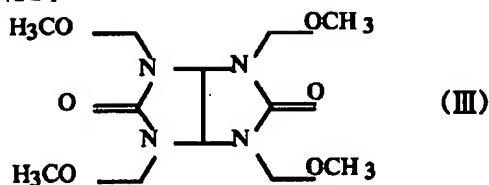
2008号に開示されている反射防止組成物架橋剤をはじめとして様々な架橋剤が使用されることができる。例えば、適当な反射防止組成物架橋剤としては、American Cyanamidによって製造され、Cymel 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116および1130の商標で販売されているようなメラミン樹脂を含むメラミン物質のようなアミンベースの架橋剤が挙げられる。American Cyanamidから入手できるグリコールウリル（glucourils）をはじめとするグリコールウリル類が特に好適である。Cymel 1123および1125の名前でAmerican Cyanamidから入手可能なベンゾグアナミン樹脂、およびBeetle 60, 65および80の名前でAmerican Cyanamidから入手できる尿素樹脂のような樹脂を含むベンゾグアナミン（benzoquanamines）および尿素ベースの物質もまた適当である。商業的に入手可能なものに加えて、このようなアミンベースの樹脂は、例えばアルコール含有溶液中でのホルムアルデヒドとアクリルアミドまたはメタクリルアミドのコポリマーとの反応により、あるいはN-アルコキシメチルアクリルアミドまたはメタクリルアミドと他の適当なモノマーとのコポリマー化によって調製することができる。

【0042】メトキシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の反射防止組成物架橋剤は、特に好ましい。特に好ましい架橋剤は次式（III）に示されるメトキシメチレート化グリコールウリルである。

【0043】

13

【化2】



【0044】このメトキシメチレート化グリコールウリルは公知の手段により調製することができる。この化合物はまた、Powderlink1174の商標でAmerican Cyanamid Co. から商業的に入手できる。他の好適な低塩基度の架橋剤には、ヒドロキシ化合物、特に一以上のヒドロキシまたは C_1- 。ヒドロキシアルキル置換基のようなヒドロキシアルキル置換基を有するフェニルまたは他の芳香族基のような多官能性化合物を含む。近接する（1-2個の環内元素）ヒドロキシ及びヒドロキシアルキル置換基を有する、ジメタノールフェノール（ $C_6H_3(OCH_2OH)_2O$ ）および他の化合物、特に一以上のメタノールまたは他のヒドロキシアルキル置換基、およびそのようなヒドロキシアルキル置換基と近接する少なくとも1のヒドロキシを有する、フェニルまたは他の芳香族化合物のようなフェノール化合物は、一般的に好ましい。

【0045】本発明の反射防止組成物で使用されるメトキシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の架橋剤は、上塗りされたフォトレジストのレリーフエッジのフットイング（footing）またはアンダーカット（undercutting）の著しい減少（SEM試験）をはじめとする、優れたリソグラフィ動作特性を提供することが発見された。一般的に本発明の反射防止組成物の架橋剤成分は、反射防止組成物の全固形分（溶媒キャリアを除くすべての成分）の5から50重量パーセントの量で存在する。さらに典型的には、全固形分の約7から25重量パーセントの量で存在する。

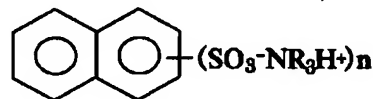
【0046】本発明の架橋性反射防止組成物は、反射防止組成物の被覆層を硬化する間に架橋を促進させまたは触媒するために、さらに酸または酸発生化合物、特に熱酸発生化合物、を含むことが好ましい。好ましくは、熱酸発生剤、すなわち熱処理により酸が発生する化合物が使用される。様々な公知の熱酸発生剤、例えば、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン（2, 4, 4, 6-tetrabromocyclohexadienone）、ベンゾイントシレート（benzoin tosylate）、4-ニトロベンジルトシレート及び他の有機スルホン酸のアルキルエステル、が好適に使用される。活性化により硫酸を発生する化合物が一般に好ましい。典型的に、熱酸発生剤は、組成物の全乾燥成分の約0.1から10重量パーセントの濃度で反射防止組成物に存在する。より好ましくは、全乾燥成分の約2重量パーセントである。

14

【0047】上述したように、低い流動熱処理（low flow thermal treatment）を行った後に高い温度で架橋処理をするという、本発明の「多段硬化（multi-cure）」方法においては、熱酸発生剤は比較的高い温度で活性化（酸を発生する）ものを使用することが好ましい。好ましい高温活性熱酸発生剤には、次式に示される化合物のようなアリールスルホン酸のアミン塩が含まれる：

【0048】

【化3】

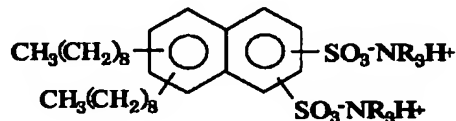


【0049】ここで、Rはそれぞれ独立に、水素または1から約6の炭素を有するアルキルであり、nは1または2であり、好ましくは2であり、ナフチル環は任意の位置で例えば1から約16の炭素を有するアルキル等により置換されることができる。

【0050】特に好ましい熱酸発生剤は、次の構造式を有す（Rは上記の定義と同様である）。これは、米国、Norwalk, ConnecticutのKing Industries, Inc. よりNacureX49-110の商品名で商業的に入手できる。

【0051】

【化4】



【0052】熱酸発生剤よりも、酸の方が、反射防止組成物に簡単に配合することができる。特に、反射防止組成物の使用の前に酸が組成物成分の望ましくない反応を促進しないようにするため、酸の存在中で硬化のためには加熱を必要とする反射防止組成物において配合される。好適な酸には、例えば、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフリック酸（triflic acid）のようなスルホン酸のような強酸等、またはこれらの混合物が含まれる。

【0053】本発明はまた、フォトレジスト組成物と使用する際には有意の架橋をしない反射防止組成物を含む。そのような非架橋性反射防止組成物は、架橋剤成分または架橋反応を誘起または促進するための酸または熱酸発生剤を含む必要はない。言い換えると、そのような非架橋性反射防止組成物は、典型的に、架橋剤成分および/または架橋反応を促進するための酸表面（acid surface）が完全でないか、または本質的にない（すなわち約1または2重量パーセントより少ない）。

【0054】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされるフォトレジスト層の望ましくないフットイングまたはノッチング (notching) を抑制または実質的に防止するのに十分な量の一以上のフォト酸発生剤 (すなわち「PAG」) を含む。本発明のこの態様では、フォト酸発生剤は、架橋反応を促進するための酸ソース (source) として使用されない。好ましくは、架橋性 ARC の場合にフォト酸発生剤は反射防止組成物の架橋の間、実質上活性化しない。特に、熱架橋される反射防止組成物については、PAG は次の上塗りされたレジスト層の露光の間に活性化し酸を発生するために、反射防止組成物 PAG は架橋反応の条件では実質的に安定でなければならない。詳細には、好ましい PAGs は、5 から 30 分以上の約 140 または 150 °C から 190 °C の温度への曝露で実質的に分解または劣化しない。反射防止被覆組成物中のこのような PAG およびこれらの使用は、Shipley Company に譲渡された Pavelchek et al の 1997 年 2 月 6 日に

出願された、出願番号第 08/797,741 号の米国特許出願及びこの対応日本特許出願平成 10 年第 61845 号に開示されている。

【0055】本発明の少なくともいくつかの反射防止組成物のためには、界面活性剤として作用し、反射防止組成物/レジスト被覆層の界面に近い反射防止組成物の上側部分の近くに集まる反射防止組成物フォト酸発生剤が好ましい。本発明の特に好ましい反射防止組成物フォト酸発生剤は、反射防止組成物が上塗りされるディープ UV フォトレジストと共に有効に使用されるように、ディープ UV 放射線、特に約 248 nm、約 193 nm 及び/または約 157 nm、の露光に活性である。好適な反射防止組成物のフォト酸発生剤およびフォトレジスト組成物のフォト酸発生剤は、同じ露光波長で活性化される。本発明の反射防止組成物を、フォトレジスト組成物と共に使用する場合において、フォトレジスト層の照射の際の活性化放射線の露光で、反射防止組成物光活性化化合物とフォトレジスト光活性化化合物とが、同じまたはほぼ同じ酸化合物 (光生産物 (photoproduct)) を発生することがさらに好ましい。すなわち、前記光生産物が、近似する拡散特性および近似する酸強度を有することが好ましい。上記で引用した米国特許出願番号 08/797,741 および日本特許出願平成 10 年第 61845 号を参照のこと。

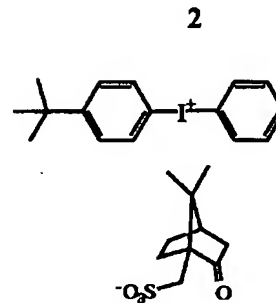
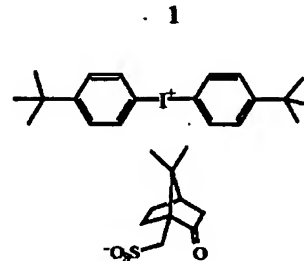
【0056】オニウム塩は、本発明の反射防止組成物の光酸発生剤として使用することができる。好適なオニウム塩の例は、上記で引用した米国特許出願 08/797,741 および日本特許出願平成 10 年第 61845 号、ならびに米国特許第 4,442,197 号; 第 4,603,101 号および第 4,624,912 号に見ることができる。

【0057】置換ジフェニルヨードニウムカンファー

(camphor) スルフォネート化合物は、本発明の反射防止組成物のための好ましいオニウム PAGs であり、とくにスルフォネート塩が好ましい。特に好ましい二つの物質は、次式 PAGS 1 および 2 である:

【0058】

【化 5】



【0059】このようなヨードニウム化合物は、上記 PAG 1 の合成を詳述している欧州特許出願 96118111.2 (公開番号 0783136) に開示されているように調製される。

【0060】他の好適な PAGs はスルフォネート化エステルおよびスルフォニルオキシケトンを含む。ベンゾイントシレート、*t*-ブチルフェニル アルファー (p-トルエンスルフォニルオキシ) -アセテートおよび *t*-ブチル アルファー (p-トルエンスルフォニルオキシ) -アセテートを含む、好適なスルフォネート PAGS を開示している J. of Photopolymer Science and Technology, 4 (3): 337-340 (1991) を参照。好ましいスルフォネート PAGs は、Sinta et al の米国特許第 5,344,742 号にも開示されている。

【0061】本発明の反射防止組成物に有用な他の酸発生剤は、ニトロベンジルエステルのファミリーおよび *s*-トリアジン誘導体を含む。適当な *s*-トリアジン酸発生剤は、例えば、米国特許第 4,189,323 号に開示されている。

【0062】ハロゲン化、非イオン性、光酸発生化合物もまた、本発明の反射防止組成物に好適である。例え

ば、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン(DDT); 1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン; 1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブプロモシクロデカン; 1, 10-ジブプロモデカン; 等が挙げられる。好適な光酸発生剤はまた、Sinta et alの欧州特許出願第0164248号および第0232972号; および米国特許第5, 362, 600号に開示されている。

【0063】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされたフォトレジスト層の露光に使用される放射線を吸収する染料化合物をさらに含むことができる。他の任意の添加物は、表面平滑剤、例えば、Union CarbideからSilwet 7604の商品名で入手できる平滑剤、または3M Companyから入手できる界面活性剤FC171またはFC431、を含む。

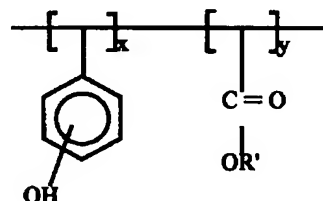
【0064】本発明のARCsは、公知の手段により調製されることができる。液状被覆組成物を作り、反射防止組成物の成分をそのような適当な溶剤に溶解する。例えば、エチルラクトートまたは2-メトキシエチルエーテル(diglyme)、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルのような一以上のグリコールエーテル; メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルおよびヒドロキシ部位の両者を有する溶剤; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステルおよび二塩基エステル、プロピレンカーボネートおよびガンマ-ブチロラクトンのような他の溶剤が適当である。溶剤における乾燥成分の濃度は、塗布の方法のようないくつかの要因により変化する。一般的には、反射防止組成物の固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約0.5から20重量パーセントの間で変化する。好ましくは、固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約2から10重量パーセントの間で変化する。

【0065】様々なフォトレジスト組成物が、本発明の反射防止組成物とともに使用することができる。該フォトレジスト組成物には、ポジ型およびネガ型の光酸発生組成物が含まれる。本発明の反射防止組成物と共に使用されるフォトレジストは、概して、樹脂バインダーとフォトレジ活性成分、典型的には、光酸発生剤化合物を含む。好ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは、画像形成されたレジスト組成物にアルカリ水溶液現像能を付与するための官能基を有する。一般的に、本発明の反射防止組成物と共に使用するための特に好ましいフォトレジストは、ポジ型およびネガ型の化学的に増幅されるレジストである。多くの化学的増幅レジスト組成物が、例え

ば、4, 810, 613; 4, 491, 628および5, 492, 793に記載されている。これらのすべては、化学的増幅ポジ型レジストの製造および使用の示唆のための参考文献としてここに組み入れられる。本発明の反射防止組成物と共に使用することに特に好ましい化学的増幅フォトレジストは、光酸発生剤および、フェノール系および非フェノール系単位の両方を含むコポリマーを含む樹脂バインダーの混合物を含む。例えば、このようなコポリマーの一つの好ましい群は、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール系単位にのみ酸レイビル基(acid labile group)を有する。一つの特に好ましいコポリマーバインダーは、次の繰返し単位xおよびyを有する:

【0066】

【化6】



【0067】ここで、ヒドロキシ基はコポリマーの全体にわたりオルト、メタまたはパラの位置で存在し、R'は1から約18の炭素原子を有する置換または非置換アルキル、より一般的には、1から約6または8の炭素原子を有する。Tertiaryブチルが一般的に好ましいR'基である。R'基は任意に、例えば、一以上のハロゲン(特にF、ClまたはBr)、C₁-₈アルコキシ、C₂-₈アルケニル等によって置換されることができる。単位xおよびyは、コポリマー中で規則正しく交互に、またはポリマーを通じてランダムに存在することができる。そのようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記の式の樹脂については、ビニルフェノールとt-ブチルアクリレート等のような置換または非置換のアルキルアクリレートを当業者に知られているフリーラジカル条件の下で重合させることができる。置換エステル部分、すなわちR'-O-C(=O)-、アクリレートの部分は、樹脂の酸レイビル基として作用し、樹脂を含んでいるフォトレジストの被覆層の露光で光酸に誘起された開裂を生ずる。好ましくは、コポリマーは約8,000から約50,000の分子量、より好ましくは、約15,000から約30,000の分子量(M_w)を有するとともに、約3以下の分子量分布、より好ましくは、2以下の分子量分布を有する。非フェノール性樹脂、例えば、t-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタクリレートのようなアルキルメタクリレートとビニルノルボルニル(vinyl norbornyl)またはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニルアリシクリック(vinyl alicyclic)

とのコポリマー、は本発明の組成物中の樹脂バインダーとして使用することができる。そのようなコポリマーは、そのようなフリーラジカル重合または他の公知の手段により調製されることができる。該コポリマーは、好適には約8,000から約50,000の分子量(Mw)、および約3以下の分子量分布を有する。さらなる好ましい化学的増幅ポジ型レジストは、Sinta et alの米国特許5,258,257; Thackeray et alの米国特許5,700,624; および Barclay et alの米国特許5,861,231に開示されている。

【0068】本発明の反射防止組成物はまた他のポジ型レジストと使用することができる。ヒドロキシまたはカルボキシレートのような極性官能基を有する樹脂バインダーを含む組成物を含む。該樹脂バインダーは、アルカリ水溶液中でレジストが現像できるようにするのに十分な量でレジスト組成物に使用される。一般的に好まれるレジスト樹脂バインダーは、ノボラック樹脂として当業者に知られているフェノールアルデヒド縮合物、アルケニルフェノールのホモおよびコポリマーおよびN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモおよびコポリマーを含むフェノール樹脂である。

【0069】本発明の反射防止組成物と共に使用するための好ましいネガ型レジスト組成物は、酸に露光することで硬化し、架橋または固まる(harden)物質の混合物および光酸発生剤を含む。

【0070】特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール系樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。このような組成物およびその使用法については、Thackeray et alの欧州特許出願0164248および0232972および米国特許第5,128,232に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール系樹脂は、上述したようなノボラック類およびポリ(ビニルフェノール)類を含む。好ましい架橋剤には、メラミンをはじめとするアミンベースの物質、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質を含む。メラミンホルムアルデヒド樹脂が一般的にもっとも好ましい。このような架橋剤は、商業的に入手できる。例えば、メラミン樹脂は、American CyanamidよりCymel 300、301および303の商品名で売られている。グリコールウリル樹脂は、American CyanamidよりCymel 1170、1171、1172、Powderlink 1174の商品名で販売されている。尿素ベース樹脂は、Beetle 60、65、および80の商品名で販売され、ベンゾグアナミン樹脂はCymel 1123および1125の商品名で販売されている。

【0071】本発明の反射防止組成物と共に使用される適当な光酸発生剤化合物は、ここで参照され一部として

取り込まれる米国特許4442197、4603101、および4624912に開示されているもののようなオニウム塩; およびThackeray et alの米国特許5128232に開示されるハロゲン化光活性成分及びスルホネート化エステルおよびスルホニルオキシケトンのようなスルホン酸塩光酸発生剤のような非イオン性有機光活性化合物を含む。ベンゾイントシレート、*t*-ブチルフェニル アルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)-アセテートおよび*t*-ブチル アルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)-アセテートをはじめとする適当なスルホン化PAGsを開示する、J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3):337-440(1991)を参照のこと。好ましいスルホン酸塩PAGsはまた、Sinta et alの米国特許第5,344,742号にも開示されている。上記のカンファースルホネートPAGs 1および2は、本発明の反射防止組成物とともに使用されるレジスト組成物のための好ましい光酸発生剤であり、特に、本発明の化学的増幅樹脂において好ましい。

【0072】本発明の反射防止組成物と共に使用されるフォトレジストはまた、他の物質を含むことができる。例えば、他の任意の添加物として、アクチニック(actinic)およびコントラスト染料(contrast dyes)、耐光条剤(anti-atriation agent)、可塑剤、スピードエンハンサー(speed enhancers)等を含む。このような任意の添加物は、例えば、レジストの乾燥成分の全重量の5から30重量パーセントの量の様な比較的に大きな濃度で存在する充填剤(fillers)及び染料以外は、典型的には、フォトレジスト組成物中では少ない濃度で存在する。

【0073】適当なグリコールウリルのような低塩基性架橋剤を含む本発明の反射防止組成物は、露光においてトリフリック酸、カンファースルホネート、または他のスルホン酸、または25°Cで約2以下のpKaを有する他の酸のような強酸光生産物を発生するフォトレジストに特に有用である。上述したShipley Companyの欧州特許出願を参照のこと。

【0074】使用において、本発明の反射防止組成物は、スピンコーティングのような様々な方法により基体に被覆層として適用される。一般に、反射防止組成物は、約0.02から0.5μmの間の乾燥膜厚で基体上に適用される。好ましくは、約0.04から0.20μmの乾燥膜厚である。基体は、フォトレジストを使用するプロセスにおいて使用されるいずれの基体でも適当である。例えば、基体は、シリコン、二酸化シリコンまたはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニクスウェーハであることができる。ガリウム砒素、セラミック、石英または、銅基体もまた使用できる。液晶

ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用途に使用される基体もまた、好適に使用される。例えば、ガラス基体、インジウム スズ酸化物被覆基体等がある。光学および光学-電子デバイス（たとえば導波管（waveguides））の基体もまた使用される。

【0075】架橋性反射防止組成物を使用した場合、適用された反射防止被覆層は、その上にフォトレジスト組成物が適用される前に硬化されることが好ましい。硬化条件は、反射防止組成物の成分により変化する。従って、組成物が酸又は熱酸発生剤を含まない場合、硬化温度および条件は、酸または酸発生剤化合物を含んでいる組成物のそれよりもよりも激しくなる。典型的な硬化条件は、約0.5から40分間で約120℃から225℃である。硬化条件は、反射防止組成物被覆層をアルカリ水溶液像液およびフォトレジストの溶媒にも実質的に不溶性とするようなものが望ましい。

【0076】本発明の「多段硬化」方法を採用した場合、すなわち上述した低流動熱処理の後に高い温度の架橋処理をする場合、適用されたARC組成物層は、まず、流動性を変える低温の樹脂「流動」平坦化熱処理（planarizing thermal treatment）にさらされ、そしてARC組成物の架橋温度にさらされる。しかしながら、適当な流動平坦化熱処理は約50℃または60℃で少なくとも約1から2分間行われる。適当な流動平坦化熱処理は、個々のARC組成物について経験的に容易に決定されることができる。その後、ARC組成物層は、組成物を架橋するため高温で処理される。

【0077】このような硬化の後、フォトレジストは反射防止組成物の表面上に適用される。反射防止組成物の適用と同じように、フォトレジストはスピニング、ディッピング、メニスカス（meniscus）またはロールコーティングのような任意の標準的な手段により適用され得る。適用に続いて、フォトレジスト被覆層は、典型的には、溶剤を除去するため、好ましくはレジスト層が非粘着性になるまで加熱される。最適なものとして、反射防止組成物層とフォトレジスト層との混合は、本質的に起きない。

【0078】その後、レジスト層は、慣用方法によりマスクを通して活性化放射線で画像形成される。露光エネルギーは、反射防止組成物層の厚さ方向の少なくとも一部の光酸発生剤を活性化するとともに、レジストシステムのフォトレ活性化合物を活性化し、レジスト被覆層にパターン化された画像を提供するために反射防止組成物のPAGから光発生した酸が、反射防止組成物/レジスト被覆層の境界面に存在するのに十分なものである。露光エネルギーは、典型的には、約1から300mJ/cm²の範囲であり、これは、いくぶん露光装置および使用した具体的なレジストおよび用いられたレジストの使用

方法による。ARCが望ましくないノッチングおよびフットイングを減らすため光酸発生剤を含んでいる場合、一般にレジスト層の典型的な画像形成に用いられる露光量は、下層の反射防止組成物層において酸の有効量を光活性させるのに十分な量である。

【0079】被覆層の露光された範囲と露光されなかった範囲の間の溶解度の違いを発生させ、または大きくすることを望む場合、露光されたレジスト層は、露光後ベーク（post-exposure bake）にさらされることができる。例えば、ネガ型酸硬化フォトレジストは、典型的には、酸促進架橋反応を生じさせるために露光後加熱を必要とする、多くの化学的増幅ポジ型レジストは、酸促進されるデプロテクション反応（deprotection reaction）を誘起するために露光後加熱を必要とする。典型的には、露光後ベーク条件は、約50℃以上の温度、より詳しくは、約50℃から160℃の範囲の温度である。

【0080】露光されたレジスト被覆層は、その後、現像される。好ましくは、テトラブチルアンモニウム、ハイドロオキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水溶液等で例示される無機アルカリのような水性塩基現像液で現像される。別法として、有機現像液も使用することができる。一般に、現像は、当業者に知られた方法にしたがって行われる。現像に続いて、酸硬化フォトレジストの最終ベークが、約100から150℃の温度で、数分間行われる。これにより、現像され露光された被覆層の領域がさらに硬化する。

【0081】現像された基体は、その後、フォトレジストのない基体の領域において選択的に処理が行われる。例えば、当業者に公知の方法に従って、フォトレジストの無い基体領域に化学エッチングまたはメッキをする。適当なエッチャントとしては、フッ化水素酸エッチング液および酸素プラズマエッチのようなプラズマガスエッチがあげられる。プラズマガスエッチは、架橋されたアンチハレーション被覆層を除去することができる。

【0082】ここに示した文献の全ては、参考としてここに取り込まれる。次の制限的でない実施例は、本発明を例示する。

【0083】実施例1 ARCポリマーの合成

9-アントラセンメチル メタクリレート（155.63g）、2-ヒドロキシエチル メタクリレート（65.07g）、およびメチルメタクリレート（65.62g）が1850gのエチルラクテートに溶解された。該溶液は、乾燥窒素のストリームによって、15分間脱気され、50℃に加熱された。重合開始剤（2,2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル））（23.217g）が、110gのエチルラクテートに溶解され、該溶液はフラスコに素早く添加された；85℃を維持するよ

う加熱した。24時間継続して85℃に加熱し続けた。該溶液を室温まで冷やした。ポリマー生産物は、12Lの脱イオン水の中の沈殿させて単離し、それを真空乾燥した。収率は100%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)は8355、Tgは103℃の物が得られた。

【0084】実施例2 連鎖移動剤を用いた低分子量ARCポリマーの合成

200gのエチルラクテートに、9-アントラセンメチルメタクリレート(15.56g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.51g)およびメチルメタクリレート(6.59g)が溶解された。連鎖移動剤として、t-ブチルチオールが2.01g添加された。該溶液は、乾燥窒素のストリームにより10分間脱気され、50℃に加熱された。1.015gの重合開始剤(2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))が添加され、85℃を維持するよう加熱された。溶液は、24時間85℃に加熱された。溶液を室温まで冷却し、50gの更なるエチルラクテートで希釈した。ポリマー生産物は、2Lのヘキサン中で沈殿物として単離し、それを真空乾燥した。収率は86%であった。その分子量(Mw)は、ポリスチレンを標準とし6304、Tgは101℃であった。

【0085】実施例3 連鎖移動剤と低分子量ARCポリマーの合成

200gのエチルラクテートに、9-アントラセンメチルメタクリレート(15.58g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.51g)、及びメチルメタクリレート(6.58g)を溶解した。t-ブチルチオール(4.06g)が、連鎖移動剤として添加された。該溶液は、乾燥窒素のストリームで10分間、脱気され、50℃に加熱された；1.012gの重合開始剤(2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))が添加され、85℃を維持するよう加熱された。溶液は、85℃で、24時間加熱された。溶液は室温に冷やされた。反応溶液は、800mLのt-ブチルメチルエーテル中で沈殿された。混合物はろ過され、集めたligoursは濃縮された。生じたオイルは300mLのヘキサン中で沈殿させられ、これを真空乾燥した。収率は、21%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)は、2337、Tgは60℃であった。

【0086】実施例4 Tgの低いモノマーを用いたARCポリマーの合成

9-アントラセンメチルメタクリレート(33.21g)、HEMA-5(すなわちCH₂=C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)₄CH₂CH₂OH)(15.36g)及びメチルメタクリレート(8.00g)を430gのエチルラクテートに溶解した。該溶液は乾燥窒素のストリームで10分間、脱気され、45℃に加熱された。重合開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))(5.58g)が添加され、8

5℃を維持するよう加熱した。85度の加熱は、24時間続けた。溶液は室温まで冷やされた。ポリマー生産物は、2.5Lの脱イオン水の中で沈殿として単離され、真空乾燥された。収率は79%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)が4963；Tgは50℃であった。

【0087】実施例5 本発明の低分子量樹脂ARC組成物の調製および使用

低分子量ポリマーを有する本発明の好ましいARC組成物は、以下の成分を混合することにより調製される。成分量は、液状反射防止被覆組成物の全固形分(溶媒キャリアを除く全ての成分)に基づいた重量部によってあらわされる：

- (1) 樹脂：88%の上記実施例1のターポリマー
- (2) 架橋剤：11%のPowderlink1174 (American Cyanamid)
- (3) 光酸発生剤：0.5%のジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムカンファースルホネート
- (4) 酸：0.3%のp-トルエンスルホン酸一水和物

【0088】ARC組成物は、エチルラクテートの溶剤中で調製される。液状ARC組成物はシリコンウェハ基体上にスピンコートされ、その後、175℃で60秒間、熱硬化される。この硬化ARC層は、Shipley Companyから入手できるポジ型フォトリソストUV5により上塗りされる。レジスト層は、真空ホットプレート上で、ソフトベーク(softbake)され、パターン化した放射線で露光され、露光後ベークされ、そしてアルカリ水性溶液で現像される。下層のARC層が、酸素/フルオロカーボンプラズマでエッチされる、基盤となる基体表面がプラズマエッチされる。

【0089】実施例6 可塑剤を含む本発明のARC組成物の製造および使用

可塑剤を含む本発明の好ましいARC組成物は、以下の成分を混合することにより好適に調製される。成分量は、液状反射防止被覆組成物の全固形分(溶媒キャリアを除く全ての成分)に基づいた重量部によってあらわされる：

- (1) 樹脂：68%の上記実施例1のターポリマー
- (2) 可塑剤：20%の2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノール
- (3) 架橋剤：11%のPowderlink1174 (American Cyanamid)
- (4) 光酸発生剤：0.5%のジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムカンファースルホネート
- (5) 酸：0.3%のp-トルエンスルホン酸一水和物

【0090】ARC組成物は、エチルラクテートの溶剤中で調製される。液状ARC組成物はシリコンウェハ基体上にスピンコートされ、その後、175℃で60秒間、熱硬化される。この硬化ARC層は、Shipley Companyから入手できるポジ型フォトリソストUV5により上塗りされる。レジスト層は、真空ホッ

トプレート (vacuum hot plate) 上で、ソフトベーク (soft bake) され、パターン化した放射線で露光され、露光後ベークされ、そしてアルカリ水性溶液で現像される。下層のARC層が、酸素／フルオロカーボンプラズマでエッチされ、基盤となる基体表面がプラズマエッチされる。

【0091】実施例7 二硬化システム

本発明のARC組成物は、次の成分を混合することで調製される：95.5重量%のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶媒；4.5重量%の固形分。該固形分は、86.95重量%の分子量 (Mw) 12000以下のターポリマー (ANTMA/HEMA/MMA)、11重量%の Powderlink 1174 架橋剤、0.8重量%の表面平滑剤 (3M Co. から入手できる FC430)、0.5重量%のジ tert-ブチル フェニル ヨードニウム カンファースルホネートの PA*

* G、および0.75%のNacureX49 (King Industries) 熱酸発生剤。

【0092】このARC組成物は、ウェーハ基体上に2500rpmでスピンコートされ、1200オングストロームの厚さとされ、その後、200℃で硬化される。これにより許容可能なレジストプロファイルが得られ、248nm放射線で、0.53NAレンズにより9.2mJ/cm²で露光された。

【0093】熱酸発生剤NacureX49を含む本発明のARCの更なるテストによれば、125℃の硬化の後には、わずかに架橋した。(エチルラクトートの溶剤中に90%喪失した)。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ARCの平坦度を決定するための図式である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L	61/20	C 0 8 L	61/20
	101/12		101/12
		H 0 1 L	21/30 5 7 8
(71)出願人	596156668	(72)発明者	マニエル・ドカント
	455 Forest Street, Marlborough, MA 01752 U. S. A		アメリカ合衆国マサチューセッツ州02072, ストートン, アトキンソン・アベニュー・59
(72)発明者	ティモシー・ジー・アダムズ	(72)発明者	スザンヌ・コーリー
	アメリカ合衆国マサチューセッツ州01776, サッドベリー, サットン・ロード・137		アメリカ合衆国マサチューセッツ州02048, マンスフィールド, ウィロー・ストリート・251
		(72)発明者	ジョージ・ジー・パークレー
			アメリカ合衆国マサチューセッツ州01522, ジェファークソン, メイン・ストリート・1566